

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日

2001年6月21日 (21.06.2001)

PCT

(10) 国際公開番号

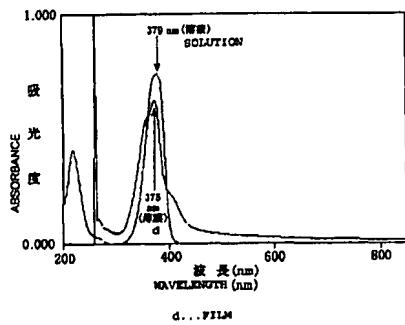
WO 01/44374 A1

(51) 国際特許分類: C09B 23/00, G11B 7/24, B41M 5/26 (72) 発明者; および  
 (21) 国際出願番号: PCT/JP00/08297 (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 笠田千秋  
 (22) 国際出願日: 2000年11月24日 (24.11.2000) (KASADA, Chiaki) [JP/JP]. 相澤 恵 (AIZAWA, Yasushi) [JP/JP]. 河田敏雄 (KAWATA, Toshio) [JP/JP]. 安井茂男 (YASUI, Shigeo) [JP/JP]; 〒700-0907 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社 林原生物化学研究所内 Okayama (JP).  
 (25) 国際出願の言語: 日本語  
 (26) 国際公開の言語: 日本語  
 (30) 優先権データ:  
 特願平11/358949 (81) 指定国(国内): JP, KR, US.  
 1999年12月17日 (17.12.1999) JP (84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).  
 (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社 林原生物化学研究所 (KABUSHIKI KAISHA HAYASHIBARA SEIBUTSU KAGAKU KENKYUJO) [JP/JP]; 〒700-0907 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 Okayama (JP).  
 添付公開書類:  
 一 國際調査報告書  
 二 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

[続葉有]

(54) Title: CYANINE DYE

(54) 発明の名称: シアニン色素



(57) Abstract: It is aimed to provide an organic dye compound having the absorption maximum in the ultraviolet region to the visible region with short wavelength and use thereof. This problem is solved by providing a specific monomethine cyanine dye; a light absorbing agent and a photorecording medium containing this monomethine cyanine dye; and a process for producing the monomethine cyanine dye via the step of reacting a quaternary ammonium salt of a nitrogen-containing heterocyclic compound having an active methyl group with a quaternary ammonium salt of a nitrogen-containing heterocyclic compound having an appropriate leaving group.

(57) 要約:

紫外域から短波長の可視領域に吸収極大を有する有機色素化合物とその用途を提供することを課題とし、特定のモノメチニシアニン色素と、そのモノメチニシアニン色素を含んでなる光吸収剤及び光記録媒体、さらには、活性メチル基を有する含窒素複素環化合物の第四級アンモニウム塩と、適宜の脱離基を有する含窒素複素環化合物の第四級アンモニウム塩とを反応させる工程を経由するモノメチニシアニン色素の製造方法を提供することによって上記課題を解決する。

WO 01/44374 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## シアニン色素

## 5 技術分野

この発明は新規な有機色素化合物に関するものであり、とりわけ、短波長の可視光へ感度を有するモノメチルシアニン色素に関するものである。

## 10 背景技術

マルチメディア時代の到来に伴い、CD-R（コンパクトディスクを利用する追記型メモリ）やDVD-R（デジタルビデオディスクを利用する追記型メモリ）などの光記録媒体が脚光を浴びている。光記録媒体は、テルル、セレン、ロジウム、炭素、硫化水素などの無機物を用いて15記録層を構成する無機系光記録媒体と、有機色素化合物を主体とする光吸収剤により記録層を構成する有機系光記録媒体に大別することができる。

このうち、有機系光記録媒体は、通常、ポリメチル色素を2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール（以下、「TFP」と略記する。）20などの有機溶剤に溶解し、溶液をポリカーボネートの基板へ塗布し、乾燥して記録層を形成した後、金、銀、銅などの金属による反射層及び紫外線硬化樹脂などによる保護層を順次密着させて形成することによって作製される。有機系光記録媒体は、無機系のものと比較して、読み取り光や自然光などの環境光によって記録層が変化しやすいという欠点はあるものの、光吸収剤を溶液にして直接基板へ塗布することによって記録層を構成し得ることから、光記録媒体を低廉に作製できる利点がある。加えて、25

有機系光記録媒体は、有機物を主体に構成されるので、湿気や海水にさらされる環境下でも腐食し難いという利点があることと、有機系光記録媒体の1種である熱変形型光記録媒体の出現によって、所定のフォーマットで光記録媒体に記録された情報を市販の読み専用装置を用いて読み取れるようになったことから、今や廉価な光記録媒体の主流になりつつある。

有機系光記録媒体における緊急の課題は、マルチメディア時代に対応するためのさらなる高密度化である。現在、斯界において鋭意推進されている高密度化の研究は、主として、書込光の波長を現行の635乃至650nmから450nm以下に短波長化することによって、DVD-Rにおける片面当りの記録容量を4.7GBから15GB以上に増大することを目指している。斯かる高密度光記録媒体は、通常のテレビジョン並の画質の動画であれば6時間分、高品位テレビジョン並の高画質であっても2時間分の記録が可能となる。しかしながら、現行の光記録媒体に用いられている有機色素化合物は、そのほとんどが波長450nm以下のレーザー光には適応できないことから、現状のままでは各方面で希求されている高密度化の要請に応じられないこととなる。

#### 発明の開示

斯かる状況に鑑み、この発明の課題は短波長の可視光へ感度を有する有機色素化合物とその用途を提供することにある。

本発明者が鋭意研究し、検索したところ、活性メチル基を有する含窒素複素環化合物の第四級アンモニウム塩と、適宜の脱離基を有する含窒素複素環化合物の第四級アンモニウム塩とを反応させる工程を経由して得ることのできる特定のモノメチルシアニン色素（以下、「モノメチルシアニン色素」と呼称する。）は、短波長の可視領域に吸収極大を有し、斯

かる領域の光を実質的に吸収することを見出した。とりわけ、斯かるシアニン色素のうちでも、薄膜状態において波長 450 nm 以下のレーザー光へ感度を有するものは、光記録媒体において、波長 450 nm 以下のレーザー光を照射することによって極めて微小なピットを高密度に形成することを確認した。この発明は、短波長の可視光へ感度を有する新規なモノメチニシアニン色素の創製と、その産業上有用な特性の発見に基づくものである。

#### 図面の簡単な説明

10 第 1 図は、この発明のモノメチニシアニン色素の溶液状態及び薄膜状態における可視吸収スペクトルである。

#### 発明を実施するための最良の形態

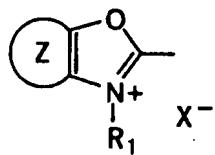
この発明は、一般式 1 で表されるモノメチニシアニン色素に関するものである。

#### 一般式1:

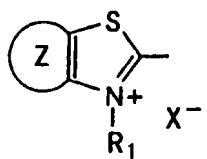


一般式 1 において、 $\phi_1$  及び  $\phi_2$  は、共鳴構造が一般式 2 乃至一般式 8 のいずれかで表される互いに同じか異なる複素環基である。

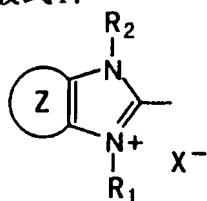
#### 一般式2:



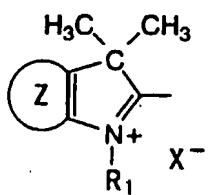
一般式3:



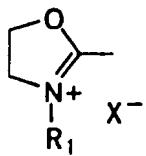
一般式4:



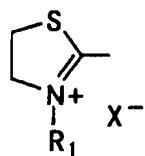
一般式5:



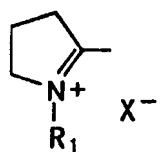
一般式6:



一般式7:



一般式8:



一般式 2 乃至一般式 5 を通じて、Z は、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、キノリン環、ナフチリジン環、キノキサリン環などの単環式又は多環式の芳香環若しくは複素環を表し、それらの芳香環及び複素環は置換基を 1 又は複数有していてもよい。個々の置換基としては、例えば、フルオロ基、クロロ基、プロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ベンチルオキシ基、ベンジルオキシ基、フェノキシ基、o-トリルオキシ基、m-トリルオキシ基、p-トリルオキシ基などのエーテル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、o-トリルオキシカルボニル基、m-トリルオキシカルボニル基、p-トリルオキシカルボニル基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、キシリル基、メシチル基、o-クメニル基、m-クメニル基、p-クメニル基、ビフェニリル基などの芳香族炭化水素基、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基などのアルキルスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、エチルアミノスルホニル基、ジエチルアミノスルホニル基、プロピルアミノスルホニル基、ジプロピルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基などのアルキルアミノスルホニル基、メチレンジオキシ基、ニトロ基、シアノ基、スルホ基さらには、通常、炭素数 1

乃至 5 の、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソプロペニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、1-ブテニル基、1, 3-ブタジエニル基、ベンチル基、イソベンチル基、ネオベンチル基、2-ベンテニル基などの脂肪族炭化水素基が挙げられる。置換基が水素原子を有している場合、その水素原子の 1 又は複数は、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基で置換されていてもよい。なお、一般式 2 乃至一般式 5 において、Z が存在しない場合には、その位置に Z におけると同様の置換基が 1 又は複数結合してもよい。また、波長 450 nm 以下のレーザー光を用いる光記録媒体にこの発明のモノメチンシアニン色素を適用する場合には、 $\phi_1$  及び  $\phi_2$  が一般式 2 乃至一般式 5 のいずれであるかにもよるけれども、 $\phi_1$  及び  $\phi_2$  を互いに異なる環状核とすることによって分子全体を非対称にするとともに、それらの環状核の一方若しくは両方が縮合環を構成する場合には、その縮合環を環状核全体として二環式に止めるのが望ましい。

一般式 2 乃至一般式 8 を通じて、R<sub>1</sub> は脂肪族炭化水素基を、また、R<sub>2</sub> は水素原子又は R<sub>1</sub> と互いに同じか異なる脂肪族炭化水素基を表し、それらの脂肪族炭化水素基は置換基を 1 又は複数有していてもよい。個々の脂肪族炭化水素基としては、通常、炭素数 1 乃至 8 の、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソプロペニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-ブロピニル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、2-ブテニル基、2-ブチニル基、1, 3-ブタジエニル基、ベンチル基、イソベンチル基、ネオベンチル基、tert-ベンチル基、1-メチルベンチル基、2-メチルベンチル基、2-ベンテニル基、2-ベンテン-4-イニル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、5-メチルヘキシル基、ヘプチ

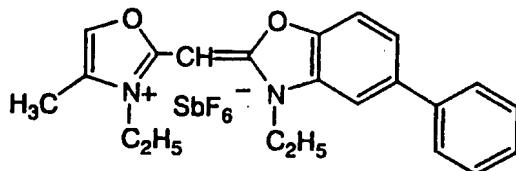
ル基、オクチル基などが挙げられ、これらの脂肪族炭化水素基における水素原子は、その1又は複数が、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、<sup>te</sup>  
5      <sup>rt</sup>-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ベンジルオキシ基、フェノキシ基などのエーテル基、メトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、フェニル基、<sup>o</sup>-トリル基、<sup>m</sup>-トリル基、<sup>p</sup>-トリル基、キシリル基、メシチル基、<sup>o</sup>-クメニル基、<sup>m</sup>-クメニル基、<sup>p</sup>-クメニル基、ニトロフェニル基、ビフェニリル基などの芳香族炭化水素基、2-ビリジル基、ビペリジノ基、ビロリジノ基、ビペラジニル基、モルホリノ基、2-キノリル基などの複素環基、さらには、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、スルホン酸エステル基などの置換基によって置換  
10      されていてもよい。  
15

一般式2乃至一般式8において、X<sup>-</sup>は適宜の陰イオンを表し、通常、弗素イオン、塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン、弗素酸イオン、塩素酸イオン、臭素酸イオン、沃素酸イオン、過塩素酸イオン、磷酸イオン、六弗化磷酸イオン、六弗化アンチモン酸イオン、六弗化錫酸イオン、  
20      硼弗化水素酸イオン、四弗硼素酸イオンなどの無機酸イオン、チオシアノ酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ナフタレンジスルホン酸イオン、ベンゼンカルボン酸イオン、アルキルカルボン酸イオン、トリハロアルキルカルボン酸イオン、アルキル硫酸イオン、トリハロアルキル硫酸イオン、ニコチン酸イオン、テトラシアノキノジメタンイオンなどの有機酸イオン、さらには、アゾ系、ビスフェニルジチオール系、チオカテコールキレート系、チオビスフェノレー

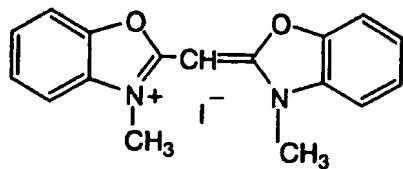
トキレート系、ビスジオール- $\alpha$ -ジケトン系などの金属錯体イオンなどから選択される。なお、一般式2乃至一般式8において、R<sub>1</sub>又はR<sub>2</sub>が負に荷電する置換基を有し、その置換基が分子内塩を形成する場合には、X<sup>-</sup>は存在しない。

この発明は、上述のごとき構造を有し、かつ、短波長の可視領域に吸収極大を有するモノメチンシアニン色素に関するものである。斯かるモノメチンシアニン色素の具体例としては、例えば、化学式1乃至化学式4~8で表されるものが挙げられ、これらは紫外域から短波長の可視領域、通常、波長500nm以下、詳細には、約350乃至450nmに吸収極大を有するので、斯かる領域の光を吸収する化合物が必要とされる諸分野において多種多様の用途を有する。とりわけ、これらのモノメチンシアニン色素のうちでも、薄膜状態において波長450nm以下のレーザー光へ感度を有するもの、望ましくは、吸収極大の長波長側で斯かるレーザー光を実質的に吸収するものは、書き光として波長450nm以下のレーザー光を用いる、例えば、DVD-Rなどの高密度光記録媒体の記録層を構成する材料として極めて有用である。

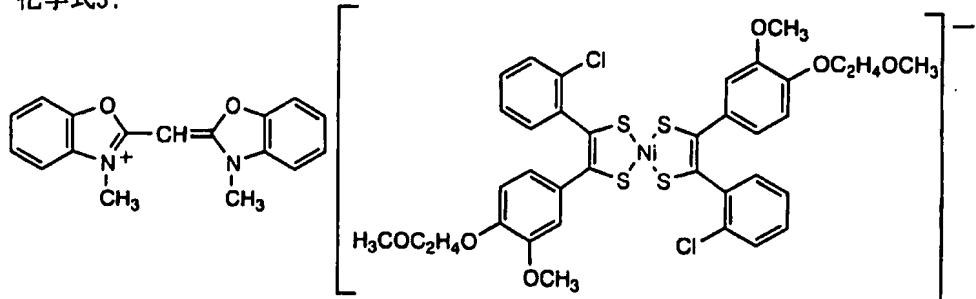
化学式1:



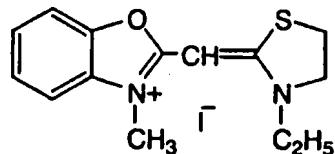
化学式2:



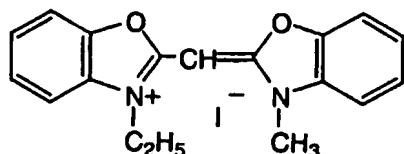
化学式3:



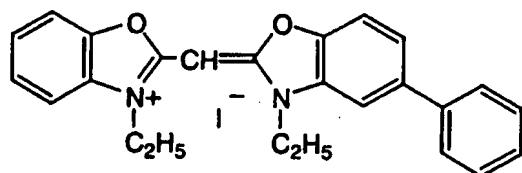
化学式4:



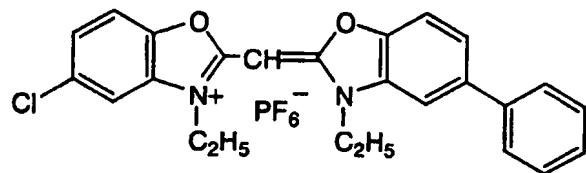
化学式5:



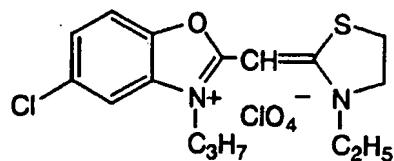
化学式6:



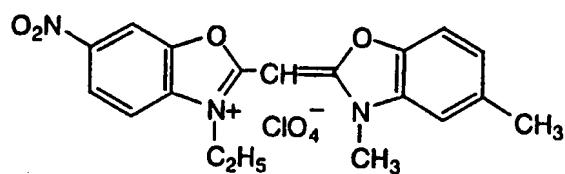
化学式7:



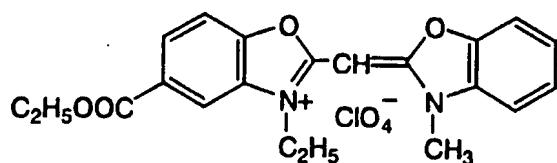
化学式8:



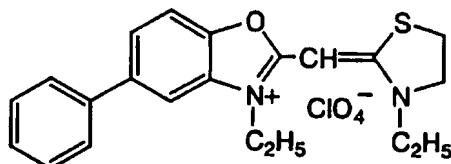
化学式9:



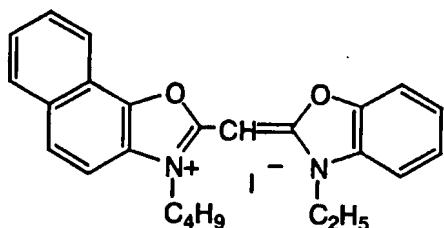
化学式10:



化学式11:

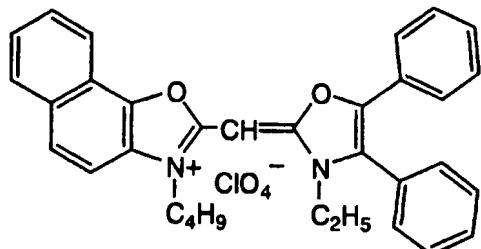


化学式12:

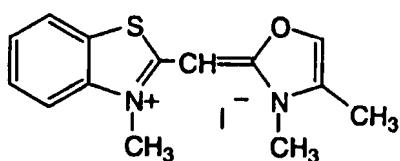


11

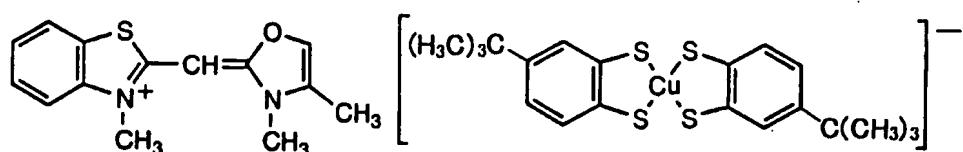
化学式13:



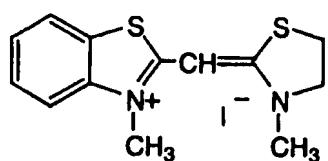
化学式14:



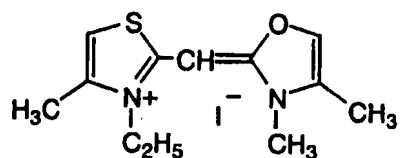
化学式15:



化学式16:



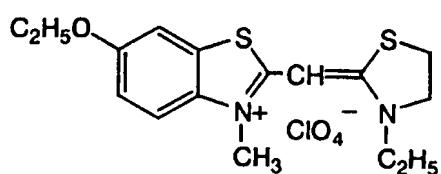
化学式17:



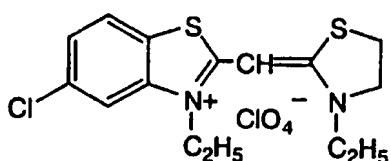
化学式18:



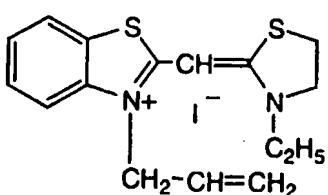
化学式19:



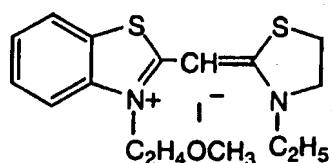
化学式20:



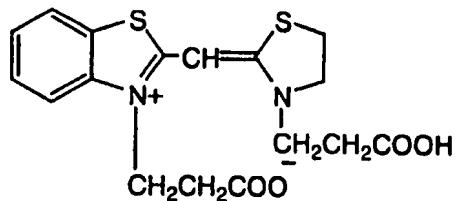
化学式21:



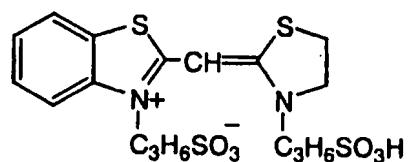
化学式22:



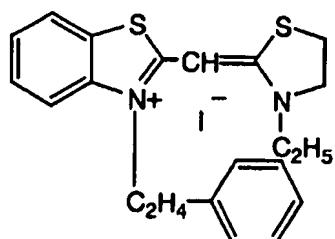
### · 化学式 23:



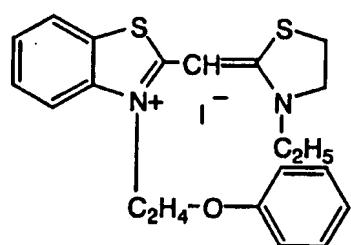
### 化学式24:



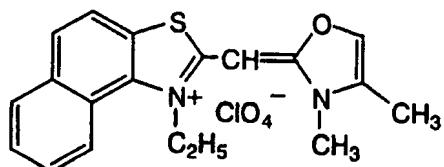
### 化学式25：



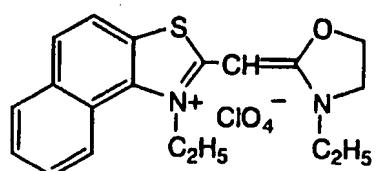
### 化学式26:



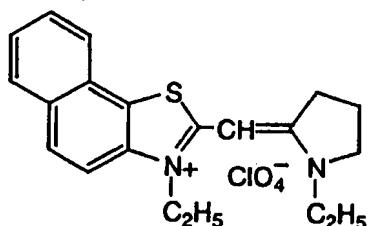
化学式27:



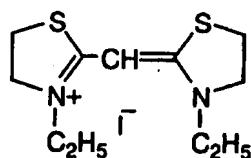
化学式28:



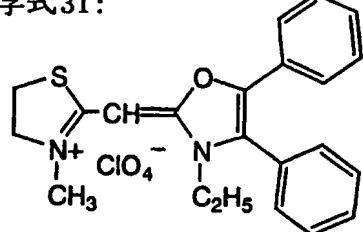
化学式29:



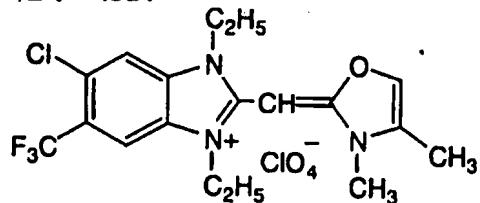
化学式30:



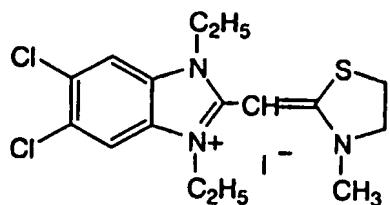
化学式31:



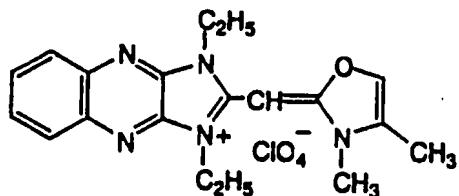
化学式32:



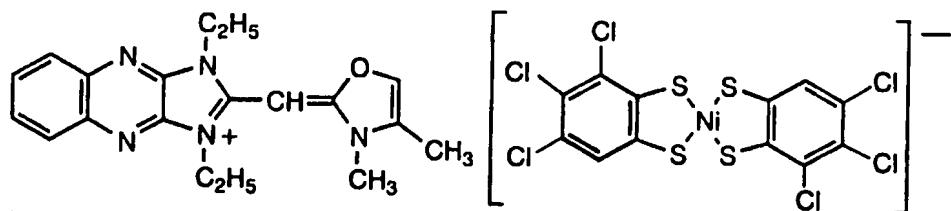
化学式33:



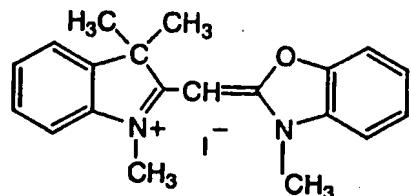
化学式34:



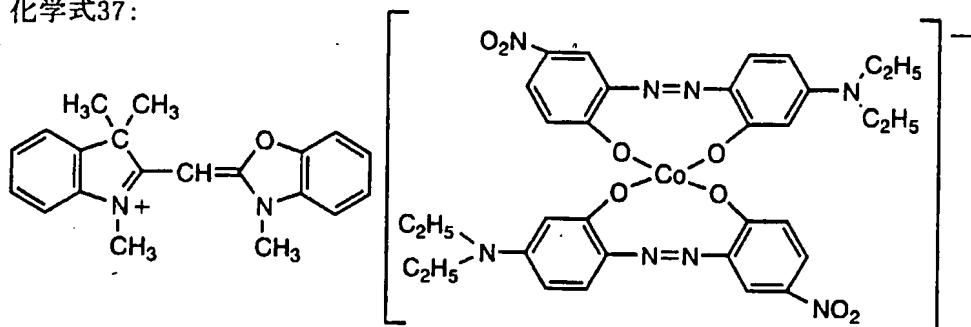
化学式35:



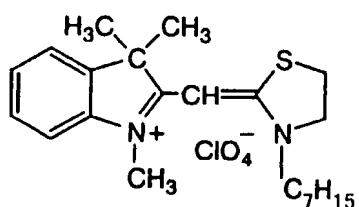
化学式36:



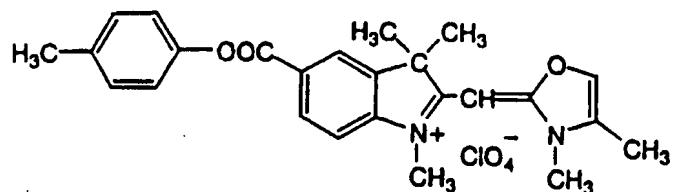
化学式37:



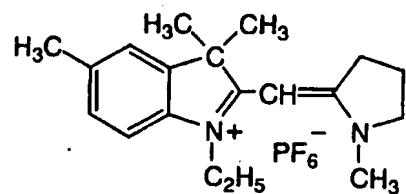
化学式38:



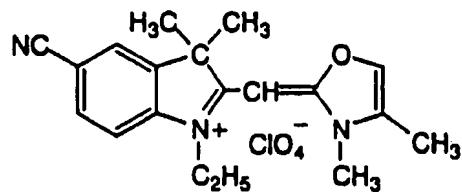
化学式39:



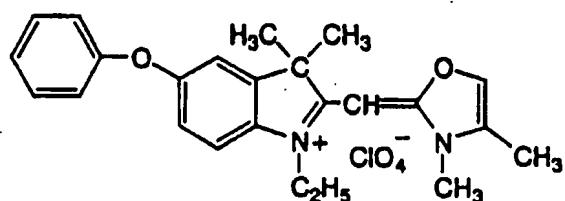
化学式40:



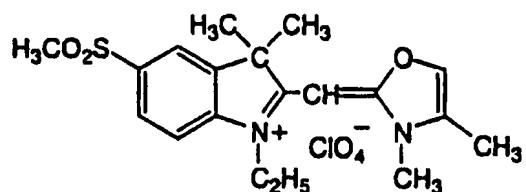
化学式41:



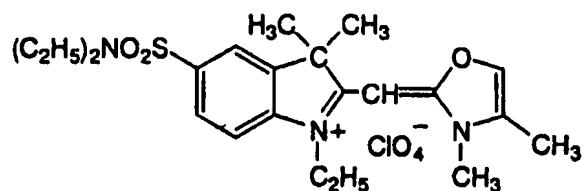
化学式42:



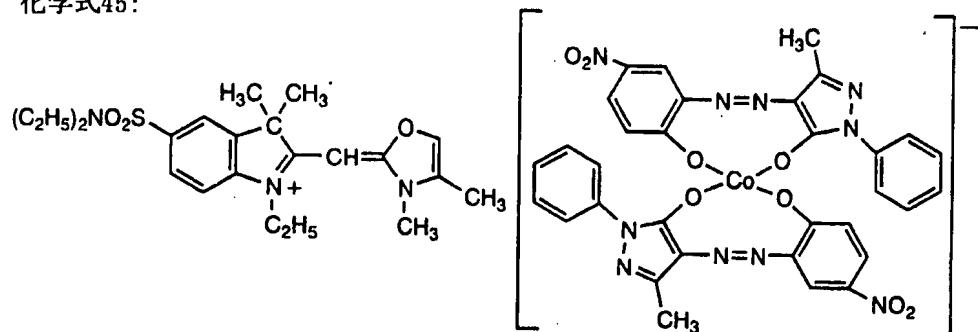
化学式43:



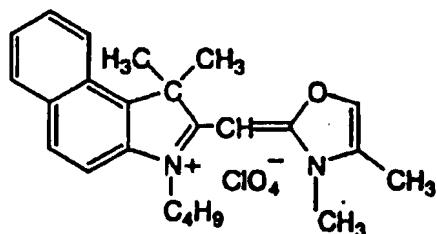
化学式44:



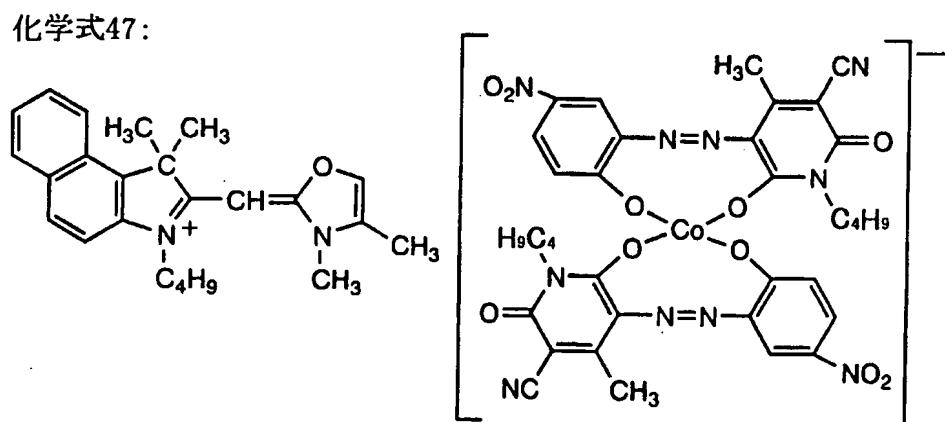
化学式45:



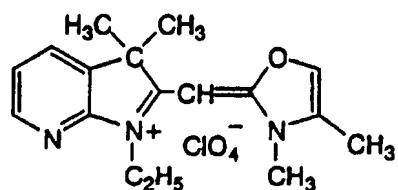
化学式46:



化学式47:

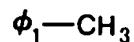


化学式48:

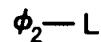


この発明のモノメチルシアニン色素は種々の方法で調製することができます。経済性を重視するのであれば、活性メチル基を有する含窒素複素環化合物の第四級アンモニウム塩と、適宜の脱離基を有する含窒素複素環化合物の第四級アンモニウム塩とを反応させる工程を経由する方法が  
5 好適であり、この方法によるときには、例えば、一般式1に対応する $\phi_1$ を有する一般式9で表される化合物と、一般式1に対応する $\phi_2$ を有する一般式10で表される化合物とを反応させるか、あるいは、一般式1に対応する $\phi_1$ を有する一般式11で表される化合物と、一般式1に対応する $\phi_2$ を有する一般式12で表される化合物とを反応させることによって、この発明で用いるモノメチルシアニン色素が好収量で得られる。  
10 一般式10及び一般式11において、Lは適宜の脱離基であって、通常、メルカブト基か、あるいは、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基などのアルキルチオ基が採用される。

一般式9:

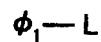


一般式10:

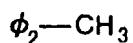


15

一般式11:



一般式12:



具体的には、例えば、反応容器に一般式9及び一般式10で表される化合物か、あるいは、一般式11及び一般式12で表される化合物をそれぞれ適量とり（通常等モル前後）、必要に応じて、適宜溶剤に溶解し、  
 5 例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、アンモニア、トリエチルアミン、ピリジン、ピペリジン、ピロリジン、モルホリン、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、アニリン、N, N-ジメチルアニリン、N, 10 N-ジエチルアニリンなどの塩基性化合物、塩酸、硫酸、硝酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、酢酸、無水酢酸、無水プロピオ酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロスルホン酸などの酸性化合物、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、四塩化錫、四塩化チタンなどのルイス酸性化合物を適量加えた後、加熱還流などにより加熱・攪拌しながら周囲  
 15 温度か周囲温度を上回る温度で反応させる。

溶剤としては、例えば、ベンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジプロモエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、プロモベンゼン、  
 20 α-ジクロロベンゼンなどのハロゲン化物、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、イソペンチルアルコール、シクロヘキサンノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-メト

キシエタノール、2-エトキシエタノール、フェノール、ベンジルアルコール、クレゾール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリンなどのアルコール類及びフェノール類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、  
5 1, 4-ジオキサン、アニソール、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6、メチルカルビトール、エチルカルビトールなどのエーテル類、フルフラール、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類、酢酸、無水酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、無水  
10 プロピオン酸、酢酸エチル、炭酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-アセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチル磷酸トリアミド、磷酸トリメチルなどの酸及び酸誘導体、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、ベンゾニトリルなどの  
15 ニトリル類、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの含硫化合物、水などが挙げられ、必要に応じて、これらは適宜組合せて用いられる。

溶剤を用いる場合、一般に、溶剤の量が多くなると反応の効率が低下し、反対に、少なくなると、均一に加熱・攪拌するのが困難になったり、  
20 副反応が起り易くなる。したがって、溶剤の量を重量比で原料化合物全体の100倍まで、通常、5乃至50倍の範囲にするのが望ましい。原料化合物の種類や反応条件にもよるけれども、反応は10時間以内、通常、0.5乃至5時間で完結する。反応の進行は、例えば、薄層クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィーなどの汎用の方法によってモニターすることができる。反応が完結したら、必要に応じて、反応混合物のまま、通常の対イオン交換反応に供す

ることによって所望の対イオンを有するこの発明のモノメチニシアニン色素を得る。化学式1乃至化学式4-8で表されるモノメチニシアニン色素は、いずれも、斯かる方法によって所望量を容易に得ることができる。ちなみに、一般式9乃至一般式1-2で表される化合物は、いずれも、類縁化合物における環状核を調製するための汎用の方法に準じて得ることができる。

斯くして得られるモノメチニシアニン色素は、用途によっては反応混合物のまま用いられることもあるが、通常、使用に先立って、例えば、溶解、抽出、分液、傾斜、滌過、濃縮、薄層クロマトグラフィー、カラムクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、蒸留、結晶化、昇華などの類縁化合物を精製するための汎用の方法により精製され、必要に応じて、これらの精製方法は組合せて適用される。この発明のモノメチニシアニン色素をDVD-Rなどの光記録媒体や色素レーザーに用いる場合には、使用に先立って、蒸留、結晶化及び／又は昇華などの方法によって精製しておくのが望ましい。

さて、この発明でいう光吸収剤とは、斯かるモノメチニシアニン色素の1又は複数を含有し、かつ、それらのモノメチニシアニン色素が有する短波長の可視光へ感度を有し、これを実質的に吸収するという性質を利用する光吸収剤全般を包含するものであって、光吸収剤の組成や理化学的形態は問わない。したがって、この発明の光吸収剤は特定のモノメチニシアニン色素からなるものであっても、モノメチニシアニン色素とともに、用途に応じたそれ以外の成分を1又は複数含有するものであってもよい。この発明による光吸収剤を有利に用い得る分野の一つは光記録媒体の分野であって、斯かる分野において、この発明の光吸収剤は有機系光記録媒体、とりわけ、書込光として波長450nm以下のレーザー光を用いる高密度光記録媒体の記録層を構成するための材料として好

適である。この発明の光吸収剤を光記録媒体に用いる場合には、この発明の目的を逸脱しない範囲で、モノメチニシアニン色素とともに、必要に応じて、例えば、可視光へ感度を有する他の有機色素化合物を含んでなる光吸収剤、耐光性改善剤、バインダー、分散剤、難燃剤、滑剤、帶電防止剤、界面活性剤、熱干渉防止剤、可塑剤、発色剤、顔色剤、溶解剤などの光記録媒体に用いられる汎用の材料を1又は複数含有せしめてもよい。

そこで、この発明の光吸収剤の用途につき、有機系光記録媒体（有機熟変形型光記録媒体）を例にとって説明すると、この発明のモノメチニシアニン色素は光記録媒体へ用いるに際して特殊な処理や操作を必要としないことから、この発明による光記録媒体は通常の光記録媒体に準じて作製することができる。例えば、この発明によるモノメチニシアニン色素に、記録層における反射率や光吸収率を調節すべく、必要に応じて、可視光へ感度を有する他の有機色素化合物の1又は複数を含有せしめ、さらに、汎用の耐光性改善剤、バインダー、分散剤、難燃剤、滑剤、帶電防止剤、界面活性剤、熱干渉防止剤、可塑剤などを1又は複数添加したうえで有機溶剤に溶解し、溶液を噴霧法、浸漬法、ローラー塗布法、回転塗布法などにより基板の片面へ均一に塗布し、乾燥させることによつて記録層となる光吸収剤による薄膜を形成した後、必要に応じて、書き込んだ情報の読み取りが可能な反射率、例えば、20%以上、望ましくは、30%以上になるように真空蒸着法、化学蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などにより金、銀、銅、白金、アルミニウム、コバルト、錫、ニッケル、鉄、クロムなどの金属か、あるいは、汎用の有機系反射層用材による記録層へ密着する反射層を形成したり、傷、埃、汚れなどから記録層を保護する目的で、難燃剤、安定剤、帶電防止剤などを含有せしめた紫外線硬化樹脂や熱硬化樹脂などを塗布し、光照射す

るか加熱して硬化させることによって反射層へ密着する保護層を形成する。その後、必要に応じて、上述のようにして記録層、反射層及び保護層を形成した一対の基板を、例えば、接着剤、粘着シートなどにより保護層同士を対向させて貼合せるか、あるいは、保護層に対して基板におけると同様の材料、形状の保護板を貼り付ける。

この発明のモノメチニシアニン色素と組合せて用いる他の有機色素化合物としては、それが可視光へ感度を有し、この発明のモノメチニシアニン色素と併用することによって光記録媒体における記録層の光反射率や光透過率を調節し得るものであるかぎり、特に制限がない。斯かる有機色素化合物としては、置換基を1又は複数有することあるモノメチニ鎖又はジメチニ鎖、トリメチニ鎖、テトラメチニ鎖、ペンタメチニ鎖、ヘキサメチニ鎖、ヘプタメチニ鎖などのポリメチニ鎖の両端に置換基を1又は複数有することある、互いに同じか異なるイミダゾリン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、 $\alpha$ -ナフトイミダゾール環、 $\beta$ -ナフトイミダゾール環、インドール環、イソインドール環、インドレニン環、イソインドレニン環、ベンゾインドレニン環、ピリジノインドレニン環、オキサゾリン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ピリジノオキサゾール環、 $\alpha$ -ナフトオキサゾール環、 $\beta$ -ナフトオキサゾール環、セレナゾリン環、セレナゾール環、ベンゾセレナゾール環、 $\alpha$ -ナフトセレナゾール環、 $\beta$ -ナフトセレナゾール環、チアゾリン環、チアゾール環、イソチアゾール環、ベンゾチアゾール環、 $\alpha$ -ナフトチアゾール環、 $\beta$ -ナフトチアゾール環、テルラゾリン環、テルラゾール環、ベンゾテルラゾール環、 $\alpha$ -ナフトテルラゾール環、 $\beta$ -ナフトテルラゾール環、さらには、アクリジン環、アントラセン環、イソキノリン環、イソビロール環、イミダノキサリン環、インダンジオン環、インダゾール環、インダリン環、オキサジアゾール

環、カルバゾール環、キサンテン環、キナゾリン環、キノキサリン環、キノリン環、クロマン環、シクロヘキサンジオン環、シクロペンタンジオン環、シンノリン環、チオジアゾール環、チオオキサゾリドン環、チオフェン環、チオナフテン環、チオバルビツール酸環、チオヒダントイン環、テトラゾール環、トリアジン環、ナフタレン環、ナフチリジン環、ピペラジン環、ピラジン環、ピラゾール環、ピラソリン環、ピラソリジン環、ピラゾロン環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピリリウム環、ピロリジン環、ピロリン環、ピロール環、フェナジン環、フェナントリジン環、フェナントレン環、フェナントロリン環、10 フタラジン環、ブテリジン環、フラザン環、フラン環、プリン環、ベンゼン環、ベンゾオキサジン環、ベンゾピラン環、モルホリン環、ロダニン環などの環状核が結合してなるシアニン色素、メロシアニン色素、オキソノール色素、アズレニウム色素、スクアリリウム色素、スチリル色素、ピリリウム色素、チオピリリウム色素、フェナントレン色素などの15 ポリメチン系色素に加えて、アクリジン系、アザアヌレン系、アゾ系、アゾ金属錯体系、アントラキノン系、インジゴ系、インダンスレン系、オキサジン系、キサンテン系、ジオキサジン系、チアジン系、チオインジゴ系、テトラビラボルフィラジン系、トリフェニルメタン系、トリフェノチアジン系、ナフトキノン系、ピロメテン系、フタロシアニン系、20 ベンゾキノン系、ベンゾピラン系、ベンゾフラノン系、ポルフィリン系、ローダミン系の色素が挙げられ、必要に応じて、これらは適宜組合せて用いられる。なお、この発明によるモノメチンシアニン色素と組合せて用いる有機色素化合物としては、薄膜状態において可視領域、とりわけ、波長400乃至850nmに吸収極大を有するものが望ましく、例えば、25 同じ特許出願人による特願平11-343211号明細書（名称「スチリル色素」）や特願平11-355176号明細書（名称「光吸收材とそ

の用途」)に開示された有機色素化合物は特に好適である。

耐光性改善剤としては、例えば、ニトロソジフェニルアミン、ニトロソアニリン、ニトロソフェノール、ニトロソナフトールなどのニトロソ化合物や、テトラシアノキノジメタン化合物、ジインモニウム塩、ビス[2'-クロロ-3-メトキシ-4-(2-メトキシエトキシ)ジチオベンジル]ニッケル(商品名『N K X - 1 1 9 9』、株式会社林原生物化学研究所製造)などのジチオラート系金属錯体やホルマザン金属錯体などの金属錯体が用いられ、必要に応じて、これらは適宜組合せて用いられる。望ましい耐光性改善剤はジチオラート系金属錯体やホルマザン金属錯体を含んでなるものであり、特に望ましいのは同じ特許出願人による特願平11-163036号明細書(発明の名称「ホルマザン金属錯体」)に開示されたホルマザン骨格における5位の位置にピリジン環を有し、かつ、3位の位置へピリジン環若しくはフラン環が結合してなるホルマザン誘導体又はその互変異性体の1又は複数を配位子とする、例えば、ニッケル、亜鉛、コバルト、鉄、銅、パラジウムなどとの金属錯体を含んでなるものである。斯かる耐光性改善剤と併用するときには、この発明の光吸收剤の有機溶剤における溶解性を低下させたり、望ましい光特性を実質的に損なうことなく、読み取光や自然光などの環境光への露光によるモノメチルシアニン色素の劣化、退色、変色、変性などの望ましくない変化を効果的に抑制することができる。配合比としては、通常、モノメチルシアニン色素1モルに対して、耐光性改善剤を0.01乃至5モル、望ましくは、0.1乃至1モルの範囲で加減しながら含有せしめる。なお、耐光性改善剤は、必ずしも、この発明のモノメチルシアニン色素から独立した別個の化合物である必要はなく、この発明のモノメチルシアニン色素を、必要に応じて、適宜のスペーサーと、例えば、チタン、ジルコン、アルミニウムなどのアルコキシド若しくはシアレート

か、あるいは、カルボニル化合物又はヒドロキシ化合物を配位子とするこれらの金属元素の錯体を架橋剤として用いることによって、特開平1-19355号公報、特開平5-139043号公報、特開平9-323478号公報、特開平10-6651号公報などに開示された耐光性  
5 改善能を有する汎用のアゾ系、ビスフェニルジチオール系、チオカテコールキレート系、チオビスフェノレートキレート系、ビスジオール- $\alpha$ -ジケトン系の有機金属錯体アニオンなどと一体の塩、錯体又は複合体に形成してもよい。

この発明のモノメチニシアニン色素は諸種の有機溶剤において実用上  
10 支障のない溶解性を発揮するので、この発明の光吸収剤を基板へ塗布するための有機溶剤にも特に制限がない。したがって、この発明による光記録媒体の作製にあっては、例えば、光記録媒体の作製に頻用されるT  
F Pか、あるいは、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、イソプロピルシクロ  
15 ヘキサン、tert-ブチルシクロヘキサン、オクタン、シクロオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジブロモエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、 $\alpha$ -ジクロロベンゼンなどのハロゲン化物、メタノール、エタノール、ブロバノール、イソブロバノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、イソペンタノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-メトキシエタノール(メチルセロソルブ)、2-エトキシエタノール(エチルセロソルブ)、フェノール、ベンジルアルコール、クレゾール、ジエチレングリコール、トリエチレンクリコール、グリセリン、ジアセトンアルコールなどのアルコール類及びフェノール類、ジエチル

エーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサン、アニソール、1, 2-ジメトキシエタン、シクロヘキシル-18-クラウン-6、メチルカルビトール、エチルカルビトールなどのエーテル類、フルフラール、アセトン、1, 3-5ジアセチルアセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、磷酸トリメチルなどのエステル類、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチル磷酸トリアミドなどのアミド類、10アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物、エチレンジアミン、ビリジン、ビペリジン、モルホリン、N-メチルピロリドンなどのアミン類、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの含硫化合物をはじめとするTFP以外の汎用の有機溶剤から選択し、15必要に応じて、これらを適宜組合せて用いる。

とりわけ、この発明のモノメチニシアニン色素は、例えば、TFPやメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジアセトンアルコールなどの蒸発し易い有機溶剤における溶解度が大きいので、斯かる溶剤にこの発明の光吸収剤を溶解し基板へ塗布しても、乾燥後、色素の結晶が出現したり、記録層の膜厚や表面が不均一になることがない。また、この発明のモノメチニシアニン色素の多くは、非ハロゲン溶剤である、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロソルブ類、ジアセトンアルコールなどのアルコール類、エチルメチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類において良好な溶解性を発揮するので、この発明による20光吸収剤を斯かる非ハロゲン溶剤に溶解して基板へ塗布するときには、溶剤によって基板を傷めたり、環境を汚染し難い実益がある。

基板についても特に制限はなく、通常、圧出成形法、射出成形法、圧出射出成形法、フォトポリマー法（2P法）、熱硬化一体成形法、光硬化一体成形法などにより適宜の材料を最終用途に応じて、例えば、直径12 cm、厚さ0.1乃至1.2 mmのディスク状に形成し、これを単板で用いるか、あるいは、粘着シートや接着剤などにより適宜貼合せて用いる。基板の材料としては、実質的に透明で、波長350乃至800 nmの範囲で80%以上、望ましくは、90%以上の光透過率を有するものであれば、原理上、材質は問わない。個々の材料としては、例えば、ガラス、セラミックのほかに、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン（スチレン共重合物）、ポリメチルベンテン、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリカーボネート・ポリスチレンーアロイ、ポリエステルカーボネート、ポリフタレートカーボネート、ポリカーボネートアクリレート、非晶性ポリオレフィン、メタクリレート共重合物、ジアリルカーボネートジエチレングリコール、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などの合成樹脂が用いられ、通常、ポリカーボネート系やアクリル系のものが頻用される。プラスチック製基板の場合、同期信号並びにトラック及びセクターの番地を表示する凹部は、通常、成形の際にトラック内周へ転写される。その凹部は、形状については特に制限はないものの、平均幅が0.3乃至0.8  $\mu$ mの範囲になるように、また、深さが50乃至150 nmの範囲になるようにするのが望ましい。

この発明による光吸収剤は、粘度を勘案しながら、前述のごとき有機溶剤における濃度0.5乃至5%（w/w）の溶液にして、乾燥後の記録層の厚みが10乃至1,000 nm、望ましくは、50乃至300 nmになるように基板に均一に塗布される。溶液の塗布に先立って、必要

に応じて、基板の保護や接着性の改善などを目的に基板へ下引層を設けてもよく、下引層の材料としては、例えば、イオノマー樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル系樹脂、天然樹脂、シリコン、液状ゴムなどの高分子物質が挙げられる。バインダーを用いる場合には、ニトロセルロース、磷酸セルロース、硫酸セルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、バルミチン酸セルロース、酢酸・プロピオン酸セルロースなどのセルロースエステル類、メチルセルロース、エチルセルロース、プロビルセルロース、ブチルセルロースなどのセルロースエーテル類、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドンなどのビニル樹脂、スチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、無水マレイン酸共重合体などの共重合樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリルなどのアクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類をはじめとするポリマーが単独又は組合せて、重量比で、光吸収剤の0.01乃至10倍用いられる。

この発明による光記録媒体の使用方法について説明すると、この発明によるDVD-Rなどの高密度光記録媒体は、例えば、青色域又は青紫色域で発振するInN系、GaN系、InGaN系、InAlGaN系、InGaNAs系、BInN系、InGaNp系、InP系、GaP系、25GaAsP系、SiC系の半導体レーザー素子か、あるいは、赤色域で発振する、例えば、AlGaAs系の半導体レーザー素子へ第二高調波

発生機構を設けてなる分布帰還型レーザーなどによる波長 450 nm 以下のレーザー光、とりわけ、波長 350 乃至 450 nm のレーザー光を用いて諸種の情報を高密度に書き込むことができる。読み取には、書き込におけると同様の波長か、あるいは、書き込光よりやや短波長か長波長のレ 5 ザー光を用いる。書き込、読み取の際のレーザー出力について言えば、この発明の光吸収剤と組合せて用いる耐光性改善剤の種類と配合量、さらには、書き込速度にもよるけれども、この発明による光記録媒体においては、情報を書き込むときのレーザー出力は、ピットが形成されるエネルギーの閾値を越えて比較的強めに、一方、書き込まれた情報を読み取る 10 ときの出力は、その閾値を下回って比較的弱めに設定するのが望ましい。一般的には、5 mW を上回る出力、通常、10 乃至 50 mW の範囲で書き込み、読み取は 5 mW 以下の出力、通常、0.1 乃至 5 mW の範囲で加減する。記録された情報は、光ピックアップにより、光記録媒体の記録面におけるピットとピットが形成されていない部分の反射光量又は透過 15 光量の変化を検出することによって読み取る。

斯くして、この発明による光記録媒体においては、発振波長 450 nm 以下のレーザー素子を用いることによって、現行の DVD-R における 0.74  $\mu$ m を下回るトラックピッチで、0.5  $\mu$ m / ピットを下回るピット長の極めて微小なピットを高密度に形成することができる。したがって、例えば、直径 12 cm の基板を用いる場合には、現行の DVD-R では容易に達成できない、片面当りの記録容量が 4.7 GB を優に越え、画像情報及び音声情報を高品位テレビジョン並の高画質で約 2 時間分記録できる極めて高密度の光記録媒体を実現できることとなる。

この発明による光記録媒体は、文字情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を極めて高密度に書き込めるので、文書、データ、コンピュータープログラムなどを記録・保管するための民生用及び業務

用記録媒体として極めて有用である。この発明による光記録媒体を用い得る個々の業種と情報の形態としては、例えば、建設・土木における建築・土木図面、地図、道路・河川台帳、アバチュアカード、建築物見取図、災害防止資料、配線図、配置図、新聞・雑誌情報、地域情報、工事報告書など、製造における設計図、成分表、处方、商品仕様書、商品価格表、バーツリスト、メンテナンス情報、事故・故障事例集、苦情処理事例集、製造工程表、技術資料、デッサン、ディテール、自社作品集、技術報告書、検査報告書など、販売における顧客情報、取引先情報、会社情報、契約書、新聞・雑誌情報、営業報告書、企業信用調査、在庫一覧など、金融における会社情報、株価記録、統計資料、新聞・雑誌情報、契約書、顧客リスト、各種申請・届出・免許・許認可書類、業務報告書など、不動産・運輸における物件情報、建築物見取図、地図、地域情報、新聞・雑誌情報、リース契約書、会社情報、在庫一覧、交通情報、取引先情報など、電力・ガスにおける配線・配管図、災害防止資料、作業基準表、調査資料、技術報告書など、医療におけるカルテ、病歴・症例ファイル、医療関係図など、塾・予備校におけるテキスト、問題集、教育用資料、統計資料など、大学・研究所における学術論文、学会記録、研究月報、研究データ、文献及び文献のインデックスなど、情報における調査データ、論文、特許公報、天気図、データ解析記録、顧客ファイルなど、法律における判例など、各種団体における会員名簿、過去帳、作品記録、対戦記録、大会記録など、観光における観光情報、交通情報、マスコミ・出版における自社出版物のインデックス、新聞・雑誌情報、人物ファイル、スポーツ記録、テロップファイル、放送台本など、官庁関係における地図、道路・河川台帳、指紋ファイル、住民票、各種申請・届出・免許・許認可書類、統計資料、公共資料などが挙げられる。とりわけ、1回のみ書き込みできるこの発明の光記録媒体は、記録情報が改

竜されたり消去されなければならない、例えば、カルテや公文書などの記録保存に加えて、美術館、図書館、博物館、放送局などの電子ライブラリーとして極めて有用である。

この発明による光記録媒体のやや特殊な用途としては、コンパクトディスク、デジタルビデオディスク、レーザーディスク、M D (光磁気ディスクを用いる情報記録システム)、C D V (コンパクトディスクを利用するレーザーディスク)、D A T (磁気テープを利用する情報記録システム)、C D - R O M (コンパクトディスクを利用する読み専用メモリ)、D V D - R O M (デジタルビデオディスクを利用する読み専用メモリ)、D V D - R A M (デジタルビデオディスクを利用する書込可能な読みメモリ)、デジタル写真、映画、ビデオソフト、オーディオソフト、コンピューターグラフィック、出版物、放送番組、コマーシャルメッセージ、コンピュータープログラム、ゲームソフトなどの編集、校正、さらには、大型コンピューター、カーナビゲーション用の外部プログラム記録手段としての用途が挙げられる。

以上においては、この発明による光吸収剤の光記録媒体の分野における用途として、書込光として波長450 nm以下のレーザー光を用いる有機系光記録媒体への適用例を中心に説明してきた。しかしながら、光記録媒体の分野において、この発明の光吸収剤の用途は斯かる高密度光記録媒体だけではなく、C D - R やD V D - Rなどの現行の光記録媒体において、例えば、波長635乃至650 nm又は775乃至795 nmのレーザー光へ感度を有する他の有機色素化合物の1又は複数と組合せることによって、それらの光記録媒体における光吸収率や光反射率を調節したり補正するための材料としても有利に用いることができる。また、書込光として波長450 nm以下のレーザー光を用いる有機系光記録媒体へ適用する場合であっても、当該モノメチルシアニン色素をして

基板上へ直接ピットを形成せしめるのではなく、より長波長の、例えば、波長 635 乃至 650 nm 又は 775 乃至 795 nm のレーザー光へ感度を有する他の有機色素化合物の 1 又は複数と組合せることによって、波長 450 nm 以下のレーザー光による励起エネルギーを当該モノメチ  
5 シアニン色素を介してこれらの有機色素化合物へ移動させ、もって、後者の化合物を分解し、間接的にピットを形成してもよい。さらに言えば、この発明でいう光記録媒体とは、特定のモノメチシアニン色素が短波長の可視領域に吸収極大を有し、斯かる領域の光を実質的に吸収するという性質を利用する記録媒体全般を意味するものであって、有機系  
10 のもの以外に、例えば、有機色素化合物の光吸収に伴う発熱による発色剤と顕色剤との化学反応を利用する感熱発色方式や、基板の表面に設けられた周期的な凹凸パターンが斯かる発熱によって平坦化される現象を利用する、いわゆる、「蛾の目方式」のものであってもよい。

さらに、この発明のモノメチシアニン色素は紫外領域から短波長の  
15 可視領域に吸収極大を有し、斯かる領域の光を実質的に吸収することから、斯かるモノメチシアニン色素を含んでなるこの発明の光吸収剤は、光記録媒体における用途に加えて、例えば、重合性化合物を可視光へ露光させることによって重合させるための材料、太陽電池を増感させるための材料、リソグラフィーにおける光吸収材料、青色域又は青紫色領域  
20 で発振する色素レーザーにおけるレーザー作用物質、さらには、諸種の衣料を染色するための光吸収剤としても極めて有用である。また、この発明の光吸収剤を、必要に応じて、紫外領域、可視領域及び／又は赤外領域の光を吸収する他の光吸収剤の 1 又は複数とともに、衣料一般や、衣料以外の、例えば、ドレープ、レース、ケースメント、プリント、ベ  
25 ネシャンブラインド、ロールスクリーン、シャッター、のれん、毛布、布団、布団側地、布団カバー、布団綿、シーツ、座布団、枕、枕カバー、

クッション、マット、カーペット、寝袋、テント、自動車の内装材、ウ  
インドガラス、窓ガラスなどの建物装用品、紙おむつ、おむつカバー、  
眼鏡、モノクル、ローネットなどの保健用品、靴の中敷、靴の内張地、  
鞄地、風呂敷、傘地、パラソル、ぬいぐるみ及び照明装置や、例えば、  
5 ブラウン管ディスプレー、液晶ディスプレー、電界発光ディスプレー、  
プラズマディスプレーなどを用いるテレビジョン受像機やパーソナルコ  
ンピューターなどの情報表示装置用のフィルター類、パネル類及びスク  
リーン類、サングラス、サンルーフ、サンバイザー、P E Tボトル、貯  
10 蔵庫、ビニールハウス、寒冷紗、光ファイバー、プリペイドカード、電  
子レンジ、オーブンなどの覗き窓、さらには、これらの物品を包装、充  
填又は収納するための包装用材、充填用材、容器などに用いるときには、  
生物や物品における自然光や人工光などの環境光による障害や不都合を  
防止したり低減することができるだけではなく、物品の色彩、色調、風  
合などを整えたり、物品から反射したり透過する光を所望の色バランス  
15 に整えることができる実益がある。

以下、この発明の実施の形態につき、実施例に基づいて説明する。

#### 実施例 1：モノメチニシアニン色素

反応容器に3-エチル-2-メチルチアゾリウム=アイオダイド5g、  
20 3-メチル-2-メチルチオベンゾオキサゾリウム=メチルサルフェー  
ト6g、トリエチルアミン2.5ml及びアセトニトリル25mlをと  
り、2時間加熱還流した後、アセトニトリルを留去し、残渣をエチルエ  
ーテル及びアセトンで洗浄した。生成した粗結晶を採取し、エタノール  
で再結晶したところ、化学式4で表されるモノメチニシアニン色素の黄  
25 色結晶が1.3g得られた。常法により測定したところ、この結晶の融  
点は199乃至200°Cであった。

光特性に優れた本例のモノメチニシアニン色素は、光吸収剤として、光記録媒体をはじめとする多種多様な用途へ供することができる。

#### 実施例 2：モノメチニシアニン色素

5 反応容器に 2, 3, 4-トリメチルオキサソリウム=アイオダイド 3 g、3-エチル-4-メチル-2-メチルチオチアソリウム=アイオダイド 2.4 g、トリエチルアミン 2 m l 及びアセトニトリル 20 m l をとり、2 時間加熱還流した後、反応混合物を実施例 1 におけると同様に処理したところ、化学式 17 で表されるモノメチニシアニン色素の黄色結晶が 0.8 g 得られた。常法により測定したところ、この結晶の融点は 308 °C であった。

光特性に優れた本例のモノメチニシアニン色素は、光吸収剤として、光記録媒体をはじめとする多種多様な用途へ供することができる。

#### 15 実施例 3：モノメチニシアニン色素

反応容器に 3-メチル-2-メチルチオベンゾオキサソリウム=メチルサルフェート 2.8 g、1, 2, 3, 3-テトラメチルインドレンイウム=アイオダイド 3 g、ピリジン 24 m l 及び酢酸 1.2 m l をとり、3 時間加熱還流した。反応混合物から溶剤を留去し、メタノール 20 m l を加えた後、沃化カリウム 1.6 g の水溶液 4.8 m l を加えて対イオン交換した。その後、生成した粗結晶を採取し、メタノールで再結晶したところ、化学式 36 で表されるモノメチニシアニン色素の黄色結晶が 1.2 g 得られた。常法により測定したところ、この結晶の融点は 267 乃至 269 °C であった。

25 光特性に優れた本例のモノメチニシアニン色素は、光吸収剤として、光記録媒体をはじめとする多種多様な用途へ供することができる。

#### 実施例 4 : モノメチニシアニン色素

反応容器に 3-エチル-2-メチル-5-フェニルベンゾオキサゾリウム=アイオダイド 3.7 g、3-エチル-2-メチルチオベンゾオキサゾリウム=アイオダイド 2.9 g、トリエチルアミン 2.2 ml 及びアセトニトリル 20 ml をとり、2 時間加熱還流した後、反応混合物を実施例 1 におけると同様にして処理したところ、化学式 6 で表されるモノメチニシアニン色素の黄色結晶が 2.5 g 得られた。常法により測定したところ、この結晶の融点は 280 °C であった。

なお、この発明で用いるモノメチニシアニン色素は、構造によって仕込条件や収率に若干の違いはあるものの、化学式 1 乃至化学式 4 8 で表されるものを含めて、いずれも、活性メチル基を有する含窒素複素環化合物の第四級アンモニウム塩と、適宜の脱離基を有する含窒素複素環化合物の第四級アンモニウム塩とを反応させる工程を経由する実施例 1 乃至実施例 4 の方法によるか、あるいは、それらの方法に準じて所望量を調製することができる。

#### 実施例 5 : モノメチニシアニン色素の光特性

##### ＜実施例 5-1 : モノメチニシアニン色素の光吸収特性＞

表 1 に示すモノメチニシアニン色素につき、常法にしたがって、メタノールに溶解したときの可視吸収スペクトルと、ガラス板上へ製膜したときの可視吸収スペクトルをそれぞれ測定した。結果を表 1 に纏めるとともに、化学式 1 7 で表されるモノメチニシアニン色素につき、溶液状態及び薄膜状態における可視吸収スペクトルをそれぞれ第 1 図に示す。

表 1 :

モノメチン シアニン色素	吸収極大波長 (nm)	
	溶液状態	薄膜状態
化学式 4	350	351
化学式 6	380	371
化学式14	387	380
化学式16	383	374
化学式17	379	375
化学式36	396	440
化学式38	341	342

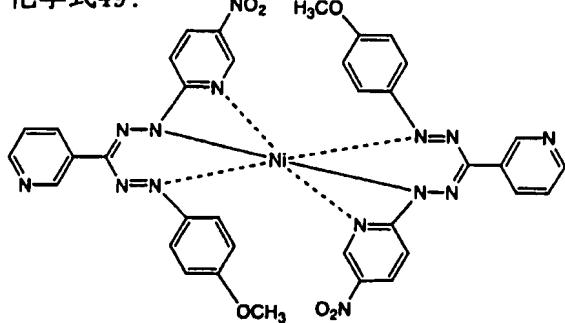
表 1 及び第 1 図の結果に見られるとおり、試験へ供したモノメチンシアニン色素は、溶液状態においても薄膜状態においても短波長の可視領域、詳細には、波長 450 nm 以下に吸収極大を有していた。また、試験へ供したモノメチンシアニン色素の多くは、溶液状態においても薄膜状態においても波長約 350 乃至 400 nm に吸収極大を有し、薄膜状態における長波長側の吸収端は 450 nm 付近まで延展していた。このことは、斯かるモノメチンシアニン色素を含んでなるこの発明の光吸收剤が短波長の可視光へ感度を有し、また、その多くが吸収極大の長波長側で波長 450 nm 以下のレーザー光を実質的に吸収することを裏付けている。

#### ＜実施例 5-2：モノメチンシアニン色素の耐光性改善＞

表 2 に示すいすれかのモノメチンシアニン色素 1.5 mg を TFP 3 ml へ加え、さらに、耐光性改善剤として、同じ特許出願人による特願平 11-163036 号明細書（発明の名称「ホルマザン金属錯体」）に開

示された発明による化学式49で表されるホルマザンニッケル錯体2m  
gを加え、室温下にて超音波を5分間印加して溶解させた。その後、常  
法にしたがって、研磨したガラス基板(5cm×5cm)の片面へ溶液  
を一定量滴下し、基板を1,000rpmで1分間回転させることによ  
5 って基板上へ均一に塗布した後、温風及び冷風をこの順序で送風して乾  
燥させることによってガラス基板上へ薄膜を形成させた。

化学式49:



次いで、モノメチニシアニン色素を塗布した基板につき、個々のモノ  
メチニシアニン色素の吸収極大波長における透過率( $T_0$ )を測定した後、  
10 ガラス基板を500Wキセノンランプから7cm離れた位置に固定し、  
基板へ冷風を送風しながら、キセノンランプへ25分間露光した。その後、直ちに、吸収極大波長における透過率( $T$ )を再度測定し、これらの透過率 $T$ 及び $T_0$ をモノメチニシアニン色素ごとに数式1へ代入して  
色素残存率(%)を計算した。併行して、耐光性改善剤を省略する系を  
15 モノメチニシアニン色素ごとに設け、これらを上記と同様に処置して対  
照とした。結果を表2に示す。

数式1:

$$\text{色素残存率(%)} = \frac{100 - T}{100 - T_0} \times 100$$

表 2 :

モノメチン シアニン色素	色素残存率(%)	
	耐光性改善剤有	耐光性改善剤無
化学式 4	100.0	88.6
化学式 5	100.0	96.6
化学式 6	100.0	98.7
化学式17	100.0	80.6
化学式36	93.2	26.0

表 2 の結果にみられるとおり、耐光性改善剤を省略した系においては、僅か 25 分間の露光によって最大 74 % のモノメチンシアニン色素が変化し、当初の光吸収能を発揮し得なくなっていたのに対して、化学式 4 9 で表されるホルマザン金属錯体を共存せしめた系においては、いずれも、当初の 93 % を上回るモノメチンシアニン色素が露光後も変化することなく残存していた。これらの結果は、自然光、人工光などによる環境光への露光によるモノメチンシアニン色素の望ましくない変化を抑制するのに、ホルマザン金属錯体などの耐光性改善剤が極めて有効であることを物語っている。

## 実施例 6 : 光記録媒体

TFP に光吸収剤として化学式 6 、化学式 14 、化学式 16 又は化学式 17 のいずれかで表されるモノメチンシアニン色素を濃度 3.0 % (w/w) になるように加え、さらに、耐光性改善剤として、化学式 4 9 で表されるホルマザン金属錯体を濃度 0.35 % (w/w) になるように添加し、暫時加熱した後、超音波を印加して溶解した。定法にしたがつ

て、この溶液を膜通過した後、トラック内周へ同期信号並びにトラック及びセクターの番地を表示する凹部を射出成形により転写しておいたアクリル製のディスク状基板（直径 12 cm）の片面へ回転塗布し、乾燥して厚さ 200 nm の記録層を形成した。その後、基板へ銀を 100 nm の厚さになるようにスパッタリングして記録層へ密着する反射層を形成し、さらに、その反射層に公知の紫外線硬化樹脂（商品名『ダイキュアクリア SD 1700』、大日本インキ化学工業株式会社製造）を均一に回転塗布した後、光照射して反射層へ密着する保護層を形成して 4 種類の光記録媒体を作製した。

10 本例の光記録媒体は、いずれも、発振波長 450 nm 以下のレーザー素子を用いることによって大量の文書情報、画像情報及び音声情報を高密度に書き込むことができる。

#### 産業上の利用可能性

15 以上説明したとおり、この発明は新規なモノメチニシアニン色素の創製と、その産業上有用な特性の発見に基づくものである。この発明の光吸收剤は短波長の可視領域に吸収極大を有し、斯かる領域の光を実質的に吸収することから、斯かる性質を具備する有機化合物を必要とする、例えば、光記録媒体、光化学的重合、色素レーザー、太陽電池、リソグラフィー及び染色をはじめとする諸分野において多種多様の用途を有する。とりわけ、薄膜状態において波長 450 nm 以下の可視光を実質的に吸収するモノメチニシアニン色素は、光吸收剤として、DVD-R などの高密度光記録媒体の記録層を構成する材料として極めて有用である。斯かる光吸收剤を含んでなり、書き光として波長 450 nm 以下のレーザー光を用いるこの発明の光記録媒体は、光吸收剤としてポリメチニ色素を用い、波長 635 nm 又は 650 nm のレーザー光により書き込

む現行の D V D - R と比較して、光記録媒体の限られた記録面により微  
5 小なピットをより小さなトラックピッチで高密度に形成することができる。したがって、この発明の光記録媒体を用いるときには、1枚の光記  
録媒体へ文字情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を著  
しく高密度且つ大量に記録できることとなり、その結果として、情報記  
録に要する1ピット当りの価格を大幅に下げたり、静止画はもとより、  
10 大記録容量を必要とする動画を長時間記録できる実益がある。

斯くも有用なるモノメチニシアニン色素は、活性メチル基を有する含  
窒素複素環化合物の第四級アンモニウム塩と、適宜の脱離基を有する含  
10 窒素複素環化合物の第四級アンモニウム塩とを反応させる工程を経由す  
るこの発明の方法により、所望量を容易に製造することができる。

## 請求の範囲

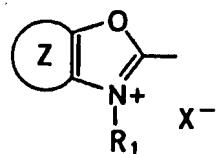
1. 一般式1で表されるモノメチンシアニン色素。

一般式1:

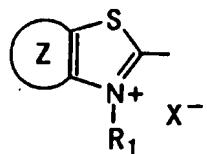


5 一般式1において、 $\phi_1$  び  $\phi_2$  は、共鳴構造が一般式2乃至一般式8のいずれかで表される互いに同じか異なる複素環である。

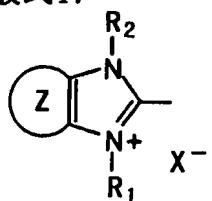
一般式2:



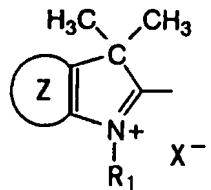
一般式3:



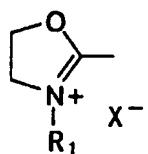
一般式4:



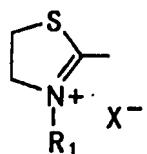
一般式5:



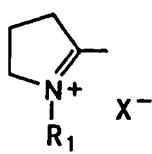
一般式6:



一般式7:



一般式8:



5 一般式2乃至一般式5を通じて、Zは一般式2乃至一般式5における含窒素複素五員環へ縮合する単環式又は多環式の芳香環若しくは複素環を表し、それらの芳香環及び複素環は置換基を有していてもよい。一般式2乃至一般式5において、Zが存在しない場合には、その位置へZにおけると同様の置換基が結合していてもよい。一般式2乃至一般式8を通じて、R<sub>1</sub>は脂肪族炭化水素基を、また、R<sub>2</sub>は水素原子か、あるいは、

10

$R_1$  と互いに同じか異なる脂肪族炭化水素基を表し、それらの脂肪族炭化水素基は置換基を有していてもよい。一般式 2 乃至一般式 8 における  $X^-$  は適宜の陰イオンを表す。

2. 請求の範囲第 1 項に記載のモノメチニシアニン色素。

3. 波長 450 nm 以下に吸収極大を有する請求の範囲第 1 項又は第 2 項に記載のモノメチニシアニン色素。

4. 薄膜状態において波長 450 nm 以下の可視光を実質的に吸収する請求の範囲第 1 項、第 2 項又は第 3 項に記載のモノメチニシアニン色素。

5. 請求の範囲第 1 項乃至第 4 項のいずれかに記載のモノメチニシアニン色素を含んでなる光吸収剤。

6. 請求の範囲第 1 項乃至第 4 項のいずれかに記載のモノメチニシアニン色素とともに、可視光に感度を有する他の有機色素化合物を 1 又は複数含んでなる請求の範囲第 5 項に記載の光吸収剤。

7. 請求の範囲第 1 項乃至第 4 項のいずれかに記載のモノメチニシアニン色素とともに、適宜の耐光性改善剤を 1 又は複数含んでなる請求の範囲第 5 項又は第 6 項に記載の光吸収剤。

8. 薄膜状態において波長 450 nm 以下の可視光へ感度を有する請求の範囲第 5 項、第 6 項又は第 7 項に記載の光吸収剤。

9. 請求の範囲第 1 項乃至第 4 項のいずれかに記載のモノメチニシアニン色素を含んでなる光記録媒体。

10. 記録層が、請求の範囲第 1 項乃至第 4 項のいずれかに記載のモノメチニシアニン色素とともに、可視光へ感度を有する他の有機色素化合物を 1 又は複数含んでなる請求の範囲第 9 項に記載の光記録媒体。

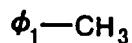
11. 記録層が、請求の範囲第 1 項乃至第 4 項のいずれかに記載のモノ

メチルシアニン色素とともに、適宜の耐光性改善剤を1又は複数含んで  
なる請求の範囲第9項又は第10項に記載の光記録媒体。

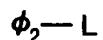
12. 書込光として波長450nm以下のレーザー光を用いる請求の範  
囲第9項、第10項又は第11項に記載の光記録媒体。

5 13. 一般式1に対応する $\phi_1$ を有する一般式9で表される化合物と、  
一般式1に対応する $\phi_2$ を有する一般式10で表される化合物とを反応  
させるか、あるいは、一般式1に対応する $\phi_1$ を有する一般式11で表  
される化合物と、一般式1に対応する $\phi_2$ を有する一般式12で表され  
る化合物とを反応させる工程を経由する請求の範囲第1項乃至第4項の  
10 いずれかに記載のモノメチルシアニン色素の製造方法。

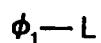
一般式9:



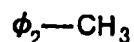
一般式10:



一般式11:



一般式12:



一般式 10 及び一般式 11 において、L は適宜の脱離基を表す。

1/1

第 1 図

